

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-168756

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/20		A		
B 0 1 D 19/00		Z		
C 0 2 F 1/32				
1/56		T		
1/72		Z		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-313206

(22) 出願日 平成6年(1994)12月16日

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 勝林 浩行

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田

工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

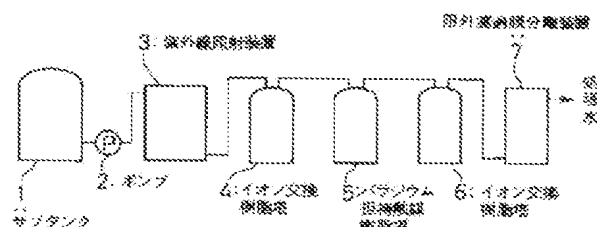
(54) 【発明の名称】 脱気装置

(57) 【要約】

【目的】 水中の溶存酸素をパラジウム触媒により化学的に除去するに当り、還元剤を注入することなく、効率的な脱酸素を行う。

【構成】 紫外線照射装置3とパラジウム担持触媒樹脂塔5とを備え、被処理水に紫外線を照射した後、パラジウム触媒と接触させ、還元剤を注入することなしに溶存酸素を還元除去する脱気装置。

【効果】 還元剤の注入設備が不要となり、処理コストの低減が図れる。溶存酸素を効率的に除去することができることから、パラジウム触媒との接触時間の短縮、即ち、パラジウム担持触媒樹脂塔の通水速度の増大が可能となり、触媒使用量の低減、装置コストの低減と共に、T O Cの溶出を防止して、処理水水質の向上を図ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線照射装置とパラジウム触媒とを備え、被処理水に紫外線を照射した後、パラジウム触媒と接触させ、還元剤を注入することなしに該被処理水中の溶存酸素を還元除去することを特徴とする脱気装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水中の溶存酸素を効率的に除去するための脱気装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 今日、大量の水がボイラー用水や冷却水として用いられているが、これらの水中に酸素が溶存していると、その水が通るボイラー水系や冷却水系において、溶存酸素を原因とする腐食の問題が生じる。このため、これらの用水中の溶存酸素は、除去する必要がある。

【0003】 また、半導体工業向けの超純水についても、溶存酸素量を極低濃度にする必要があり、例えば半導体工業向けの超純水製造システムにおいては、溶存酸素を100ppb以下、好ましくは20ppb以下に低減する必要がある。

【0004】 従来、水中の溶存酸素を除去する方法としては、真空脱気装置や窒素脱気装置、疎水性膜を利用した膜脱気装置、真空脱気装置の下部より窒素ガス等の不活性ガスを注入する不活性ガス併用型真空脱気装置などを用いる物理的脱気法、或いは、還元剤を注入した被処理水をパラジウム等の触媒塔に通水する、又は、還元剤を注入した被処理水に紫外線を照射して、溶存酸素を還元処理する化学的脱気法がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来法のうち、溶存酸素の選択的な除去のためには、化学的脱気法が有効であるが、化学的脱気法は被処理水中に水素（特開平5-289308号公報）やヒドラジン等（特公昭59-32195号公報）の還元剤を注入する設備が必要であるため、これらの設備のための十分なコスト及びスペースが必要となるという問題がある。また、還元剤として用いられる水素は爆発の危険があり、一方、ヒドラジンは発ガン性が懸念されるため、取扱いには非常に注意を要するという問題もある。

【0006】 更に、パラジウム触媒は、通常、アニオン交換樹脂の表面にパラジウムを担持させて使用されるが、十分な脱酸素効果を得るためには、通水速度を低くし、使用する触媒量を多くする必要がある。しかし、低通水速度域（例えば、 $SV=100\text{ h}^{-1}$ 程度）では、樹脂から溶出する不純物が処理水中の全有機炭素（TOC）として検出され、このことが、半導体製造プロセス用超純水の場合には大きな問題となっている。また、パラジウム触媒は高価であるため、使用する触媒量が多いと、他の脱気装置に比べ非常にコストが高つくという

問題もある。

【0007】 本発明は上記従来の問題点を解決し、水中の溶存酸素をパラジウム触媒により化学的に除去するに当り、還元剤を注入することなく効率的な脱酸素を行える脱気装置を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の脱気装置は、紫外線照射装置とパラジウム触媒とを備え、被処理水に紫外線を照射した後、パラジウム触媒と接触させ、還元剤を注入することなしに該被処理水中の溶存酸素を還元除去することを特徴とする。

【0009】 なお、本発明において、パラジウム触媒としては、金属パラジウム、酸化パラジウム、水酸化パラジウムなどのパラジウム化合物の他、イオン交換樹脂やアルミナ、活性炭、ゼオライトなどの担体にパラジウムを担持させた触媒を用いることができる。パラジウム担持触媒を用いる場合、パラジウムの担持量は、通常、0.1～10重量%程度であり、特に、担体としてアニオン交換樹脂を用いた場合には、少ないパラジウム担持量で優れた効果を発揮することができ、好ましい。

【0010】 なお、アニオン交換樹脂にパラジウムを担持させるには、アニオン交換樹脂をカラムに充填し、次いで塩化パラジウムの酸性溶液を通水すれば良い。金属パラジウムとして担持する場合には、これを更にホルマリンなどを加えて還元すれば良い。

【0011】 パラジウム触媒の形状は粉末状、粒状、ペレット状などいずれの形状でも使用できる。粉末状のものを使用する際には反応槽を設けて、この反応槽に適量添加する。粒状、ペレット状のものをを使用する場合には、カラムなどに充填し、連続的に被処理液を通水する。もちろん、粉末状のものでもカラムに充填し、流動床で通水することもできる。

## 【0012】

【作用】 本発明により、被処理水に紫外線を照射した後パラジウム触媒と接触させることにより、還元剤の注入を行うことなく、溶存酸素を効率的に除去することができる。

【0013】 紫外線照射及びパラジウム触媒による脱酸素機構の詳細は不明であるが、紫外線の照射により、被処理水中の有機物等が分解されて水素等の還元物質が発生し、その後、パラジウム触媒の存在下に溶存酸素が還元されることによるものと推定される。

【0014】 本発明によれば、還元剤の注入が不要であることから、還元剤の注入設備が不要となり、処理コストの低減が図れる。また、溶存酸素を効率的に除去することができることから、パラジウム触媒との接触時間の短縮、即ち、パラジウム担持触媒樹脂塔の通水速度の増大が可能となり、触媒使用量の低減、設置コストの低減と共に、TOCの溶出を防止して、処理水水質の向上を図ることができる。

【0015】

【実施例】以下に図面を参照して本発明の実施例につき詳細に説明する。

【0016】図1は本発明の脱気装置の一実施例を示す系統図である。本実施例は、本発明の脱気装置を、超純水製造装置におけるサブシステムに適用した例である。この装置において、サブタンク1よりポンプ2を用いて送り出された被処理水は、紫外線照射装置3によって紫外線が照射された後、主にアニオン交換樹脂を含むイオン交換樹脂塔4で紫外線照射装置3で発生した二酸化炭素、有機酸が除去され、次いで、パラジウム担持触媒樹脂塔5に通水される。

【0017】このパラジウム担持触媒樹脂塔5において、被処理水中の溶存酸素は、紫外線照射装置で発生した水素等の還元剤により、接触還元されて、水として効果的に除去される。

【0018】紫外線照射装置5の流出水は、イオン交換樹脂塔6に通水されて残存するイオン性不純物が取り除かれた後、限外濾過膜分離装置7を経て超純水として使用される。

【0019】本発明において、紫外線照射装置における紫外線の照射条件は、被処理水の溶存酸素量や通水量等によっても異なるが、通常の場合、 $1.0 \text{ m}^3/\text{hr}$ の通水速度に対して、0.1~1.0 kwの割合で紫外線照射を行うのが好ましい。なお、紫外線ランプには流通型、浸漬型、照射型の3種があるが、このいずれを用いてもよい。

【0020】また、本発明において、パラジウム担持触媒樹脂塔の通水速度は比較的大きくすることができ、通常の場合、空間速度(SV) =  $2000 \text{ hr}^{-1}$ 以下、好ましくはSV =  $500 \sim 1500 \text{ hr}^{-1}$ とされる。

【0021】なお、図1においては、本発明の脱気装置を超純水製造装置におけるサブシステムに適用した実施例を示したが、本発明の脱気装置は、紫外線を照射した被処理水をパラジウム触媒に接触させるものであれば良く、触媒の設置位置や触媒前後のイオン交換樹脂の有無などに何ら左右されるものではない。従って、サブシステム等のように系内を水が循環しているシステムに適用する場合は、触媒の設置位置は系内のどの位置でも良い。更に、本発明は、何ら図1のサブシステムや超純水装置への適用に限定されるものではない。

【0022】以下に具体的な実施例及び比較例を挙げ、本発明をより詳細に説明する。

【0023】実施例1

図1に示すシステムにより、溶存酸素の除去を行った。

【0024】被処理水としては、超純水を真空脱気して溶存酸素濃度を10 ppbに下げたものを用い、紫外線照射装置においては、紫外線ランプとして2 kwの流通型低圧紫外線ランプを用いて紫外線の照射を行い、被処理水を $1.0 \text{ m}^3/\text{hr}$ の速度で通水した。また、パラジウム担持触媒樹脂塔には、アニオン交換樹脂にパラジウムを担持させたものを充填し、SV =  $1000 \text{ hr}^{-1}$ で通水した。溶存酸素濃度は市販されているポーラログラフ式溶存酸素計で測定した。

【0025】その結果、パラジウム担持触媒樹脂塔の流出水の溶存酸素濃度は3 ppbと、著しく低減された。

【0026】比較例1

図2に示すシステムに従って、被処理水の処理を行った。図2に示すシステムは、パラジウム担持触媒樹脂塔が設けられていない点のみが図1に示すシステムと異なる。即ち、本比較例においては、紫外線照射後の被処理水をパラジウム担持触媒樹脂塔に通水しなかったこと以外は、実施例1と同様の条件で処理を行った。

【0027】その結果、処理水の溶存酸素濃度は10 ppbで、溶存酸素の除去はなされなかった。

【0028】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の脱気装置によれば、水中の溶存酸素をパラジウム触媒により化学的に除去するに当り、還元剤を注入することなく、効率的な脱酸素を行えるため、

- ① 還元剤注入設備の不要化
- ② パラジウム触媒使用量の低減
- ③ 触媒からのTOCの溶出防止

等により、溶存酸素の除去コストの低減及び処理水質の向上が図れる。

【図面の簡単な説明】

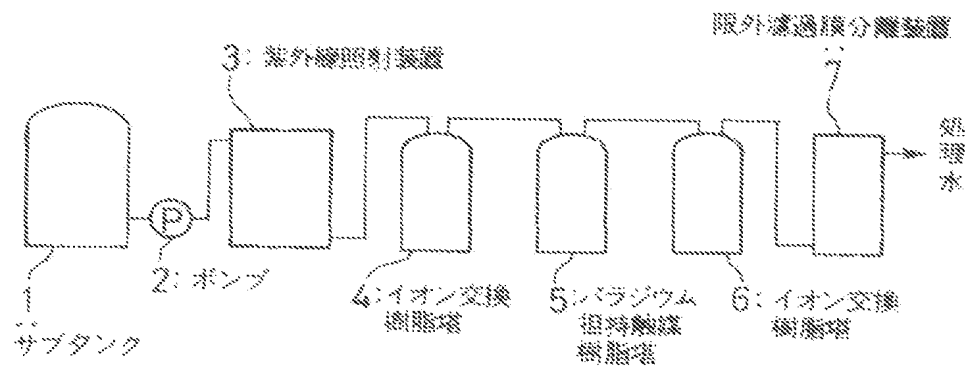
【図1】本発明の脱気装置の一実施例を示す系統図である。

【図2】比較例装置の系統図である。

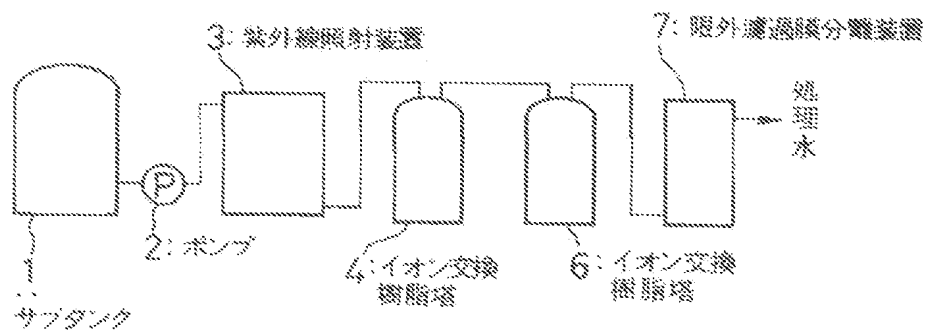
【符号の説明】

- 1 サブタンク
- 2 ポンプ
- 3 紫外線照射装置
- 4 イオン交換樹脂塔
- 5 パラジウム担持触媒樹脂塔
- 6 イオン交換樹脂塔
- 7 限外濾過膜分離装置

〔図1〕



〔図2〕



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-168756

(43)Date of publication of application : 02.07.1996

(51)Int.Cl. C02F 1/20  
 B01D 19/00  
 C02F 1/32  
 C02F 1/58  
 C02F 1/72

(21)Application number : 06-313206 (71)Applicant : KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 16.12.1994 (72)Inventor : KATSUBAYASHI HIROYUKI

## (54) DEAERATOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently execute deoxidation without charging a reducing agent at the time of chemically removing dissolved oxygen in water with a palladium catalyst.

CONSTITUTION: In this deaerator, the dissolved oxygen is reduced and removed without charging the reducing agent by providing a ultraviolet ray irradiation device 3 and a palladium catalyst carried resin column 5, irradiating a water to be treated with ultraviolet ray, thereafter bringing the water into contact with the palladium catalyst. Therefore, a device for charging the reducing agent is unnecessitated and the treating cost is reduced. Since the dissolved oxygen is efficiently removed, the contact time with the palladium catalyst is shortened, that is, the water flow rate passing through the palladium catalyst carried resin column is increased, so that the consumption of catalyst and the cost of equipment are reduced and the elution of TOC is prevented thereby improving the quality of the treated water.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.01.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application]

other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2988290

[Date of registration] 08.10.1999

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The deaerator characterized by carrying out reduction removal of the this processed underwater dissolved oxygen, without making a palladium catalyst contact and pouring in a reducing agent after having a black light and a palladium catalyst and irradiating ultraviolet rays at processed water.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the deaerator for removing underwater dissolved oxygen efficiently.

[0002]

[Description of the Prior Art] a lot of [ today ] water --- a boiler --- although used as service water or cooling water, if oxygen is dissolved in underwater [ these ], in the boiler water system and cooling water system along which the water passes, the problem of the corrosion which considers dissolved oxygen as a cause will arise. for this reason, these service water --- it is necessary to remove inner dissolved oxygen

[0003] Moreover, in the ultrapure water manufacturing system for semi-conductor industry, it is necessary to make the amount of dissolved oxygen into super-low concentration, for example, to reduce dissolved oxygen to 20 or less ppb preferably by 100 or less ppb also about the ultrapure water for semi-conductor industry.

[0004] As an approach of removing underwater dissolved oxygen, conventionally The physical degassing method using the inert gas concomitant use mold vacuum deairing equipment which pours in inert gas, such as nitrogen gas, from the lower part of vacuum deairing equipment, a nitrogen deaerator, the film deaerator using the hydrophobic film, and vacuum deairing equipment, or the processed water which poured in the reducing agent --- catalysts, such as palladium, --- ultraviolet rays are irradiated at the processed water which let water flow or poured the reducing agent into the column, and there is a chemical deairing which carries out reduction processing of the dissolved oxygen.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although a chemical deairing is effective among the above-mentioned conventional methods for alternative removal of dissolved oxygen, since a chemical deairing needs the facility which pours reducing agents (JP.59-32195.B), such as hydrogen (JP.5-269306.A) and a hydrazine, into processed underwater one, it has the problem that the sufficient cost and the sufficient tooth space for these facilities are needed. Moreover, the hydrogen used as a reducing agent has the risk of explosion, and on the other hand, a hydrazine also has the problem of requiring cautions very much in handling, in order to be anxious about carcinogenic.

[0006] Furthermore, although it is usually used for a palladium catalyst, making palladium support on the surface of an anion exchange resin, in order to acquire sufficient deoxidation effectiveness, it needs to make a water flow rate low and needs to make [ many ] the amount of catalysts to be used. However, in the low water flow rate region (for example, about  $SV=100hr^{-1}$ ), the impurity eluted from resin is detected as total organic carbon (TOC) in treated water, and, in the case of the ultrapure water for semi-conductor manufacture processes, this poses a big problem. Moreover, since the palladium catalyst is expensive, when there are many amounts of catalysts to be used, it also has the problem that cost costs dearly very much compared with other deaerators.

[0007] When this invention solves the above-mentioned conventional trouble and a palladium



catalyst removes underwater dissolved oxygen chemically, it aims at offering the deaerator which can perform efficient deoxidation, without pouring in a reducing agent.

[0008]

[Means for Solving the Problem] After the deaerator of this invention is equipped with a black light and a palladium catalyst and irradiates ultraviolet rays at processed water, it is characterized by carrying out reduction removal of the this processed underwater dissolved oxygen, without making a palladium catalyst contact and pouring in a reducing agent.

[0009] In addition, in this invention, the catalyst which made support, such as others, ion-exchange resin and an alumina, activated carbon, and a zeolite, support palladium can be used as a palladium catalyst. [ palladium compounds /, such as metal palladium, oxidization palladium, and hydroxylation palladium ] When using a palladium support catalyst, it is usually about 0.1 ~ 10 % of the weight, and when an anion exchange resin is especially used as support, the amount of support of palladium can demonstrate the effectiveness excellent in the small amount of palladium support, and is desirable.

[0010] In addition, what is necessary is to fill up a column with an anion exchange resin and just to let the acidic solution of a palladium chloride flow subsequently, in order to make an anion exchange resin support palladium. What is necessary is to add formalin etc. further and just to return this, in supporting as metal palladium.

[0011] The configuration of a palladium catalyst can be used in any configurations, such as powder, a grain, and a pellet type. When using a powder-like thing, a reaction vessel is prepared, and suitable amount addition is carried out at this reaction vessel. In using the thing of a grain and a pellet type, a column etc. is filled up and it lets a processed liquid flow continuously. Of course, a column can be filled up also with a powder-like thing and it can also let water flow with the fluid bed.

[0012]

[Function] Dissolved oxygen can be removed efficiently, without pouring in a reducing agent by making a palladium catalyst contact by this invention, after irradiating ultraviolet rays at processed water.

[0013] Although the detail of the deoxidation device by UV irradiation and the palladium catalyst is unknown, the processed underwater organic substance etc. is disassembled by the exposure of ultraviolet rays, reducing substances, such as hydrogen, are generated, and what is depended on dissolved oxygen being returned to the bottom of existence of a palladium catalyst after that is presumed.

[0014] According to this invention, since impregnation of a reducing agent is unnecessary, an impregnation facility of a reducing agent becomes unnecessary and reduction of processing cost can be aimed at. moreover, compaction of contact time with a palladium catalyst since dissolved oxygen is efficiently removable, i.e., palladium support catalyst resin, --- increase of the water flow rate of a column is attained, with reduction of the amount of the catalyst used, and reduction of equipment cost, the elution of TOC can be prevented and improvement in quality of treated water can be aimed at.

[0015]

[Example] With reference to a drawing, it explains per example of this invention below at a detail.

[0016] Drawing 1 is the schematic diagram showing one example of the deaerator of this invention. This example is an example which applied the deaerator of this invention to the subsystem in ultrapure water equipments. the ion exchange resin with which the processed water sent out using the pump 2 from the subtank 1 mainly contains an anion exchange resin in this equipment after ultraviolet rays are irradiated by the black light 3 --- the carbon dioxide generated with the black light 3 in the column 4 and an organic acid remove --- having --- subsequently --- palladium support catalyst resin --- a column 5 lets water flow.

[0017] this palladium support catalyst resin --- in a column 5, with reducing agents, such as hydrogen generated with the black light, catalytic reduction of the processed underwater dissolved oxygen is carried out, and it is effectively removed as water.

[0018] the effluent of a black light 5 --- ion exchange resin --- after the ionicity impurity which a

column 6 lets flow and remains is removed, pass the ultrafiltration membrane decollator 7 --- it is used as ultrapure water.

[0019] In this invention, although the exposure conditions of the ultraviolet rays in a black light change with the amounts of dissolved oxygen, the amounts of water flow, etc. of processed water, in the usual case, it is desirable to perform UV irradiation at a rate of 0.1-10kw to 3 / water flow rate of hr 10m. In addition, these any may be used although there are three sorts, a circulation mold, a dipping former, and an exposure mold, in an ultraviolet ray lamp.

[0020] moreover, this invention --- setting --- palladium support catalyst resin --- the case where the water flow rate of a column can be enlarged comparatively and it is usual --- (space-velocity SV) =2000hr<sup>-1</sup> preferably is taken for SV=500-1500hr<sup>-1</sup> one or less.

[0021] In addition, in drawing 1, although the example which applied the deaerator of this invention to the subsystem in ultrapure water equipments was shown, the deaerator of this invention is influenced at all by neither the installation location of a catalyst, nor the existence of the ion exchange resin before and behind a catalyst that what is necessary is just what contacts the processed water which irradiated ultraviolet rays to a palladium catalyst. Therefore, when applying the inside of a system to the system through which water circulates like a subsystem, any location in a system is sufficient as the installation location of a catalyst. Furthermore, this invention is not limited to application to the subsystem or ultrapure water system of drawing 1 at all.

[0022] A concrete example and the example of a comparison are given to below, and this invention is explained more to a detail.

[0023] The system shown in example 1 drawing 1 removed dissolved oxygen.

[0024] Using what carried out the vacuum deairing of the ultrapure water, and lowered dissolved oxygen concentration to 10ppb as processed water, in the black light, ultraviolet rays were irradiated using the circulation mold low voltage ultraviolet ray lamp of 2kw(s) as an ultraviolet ray lamp, and it let processed water flow at the rate of 3/hr 10m. moreover, palladium support catalyst resin --- the column was filled up with the thing which made the anion exchange resin support palladium, and it let water flow by SV=1000hr<sup>-1</sup>. Dissolved oxygen concentration was measured with the polarograph type dissolved oxygen analyzer marketed.

[0025] consequently, palladium support catalyst resin --- the dissolved oxygen concentration of the effluent of a column was remarkably reduced with 3ppb.

[0026] Processed water was processed according to the system shown in example of comparison 1 drawing 2. the system shown in drawing 2 --- palladium support catalyst resin --- it differs from the system shown in drawing 1 in that the column is not prepared. namely, this example of a comparison --- setting --- the processed water after UV irradiation --- palladium support catalyst resin --- it processed on the same conditions as an example 1 except having not let water flow to a column.

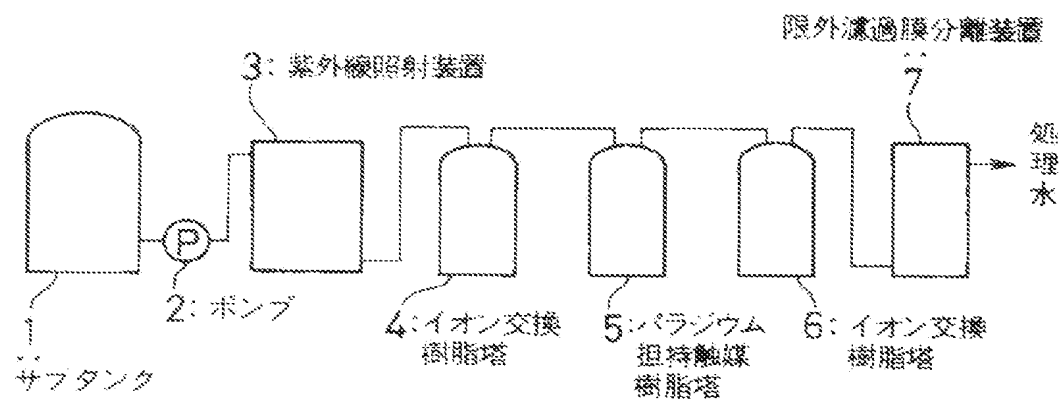
[0027] Consequently, the dissolved oxygen concentration of treated water is 10ppb, and removal of dissolved oxygen was not made.

[0028]

[Effect of the Invention] Since efficient deoxidation can be performed according to the deaerator of this invention, without pouring in a reducing agent when a palladium catalyst removes underwater dissolved oxygen chemically as explained in full detail above, reduction and the treated water progression in quality of the removal cost of dissolved oxygen can be planned by elution prevention of TOC from the reduction \*\* catalyst of the amount of the unnecessary-ized \*\* palladium catalyst used of a \*\* reducing-agent impregnation facility etc.

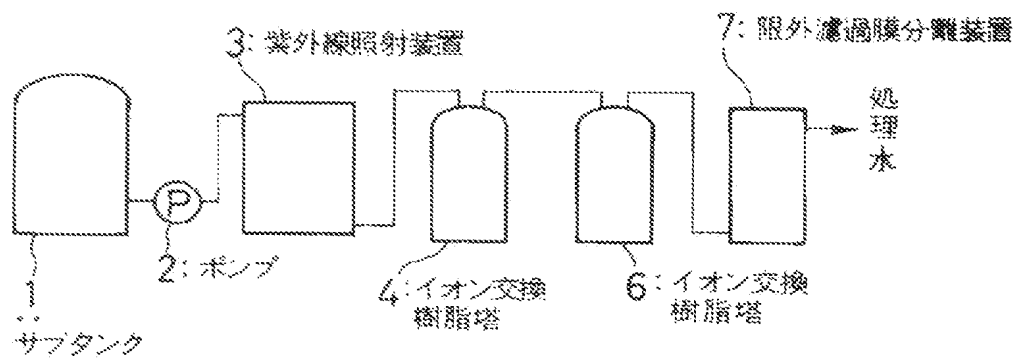
[Translation done.]

Drawing selection drawing 1



[Translation done.]

Drawing selection drawing 2



[Translation done.]